

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :

B01D 19/04, C11D 3/00, 1/755

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/08034

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 13. Juni 1991 (13.06.91)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/02030

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. November 1990 (27.11.90)

(30) Prioritätsdaten:
P 39 40 338.6 6. Dezember 1989 (06.12.89) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : STOLL, Gerhard [DE/DE]; Danziger Straße 69, D-4052 Korschenbroich 1 (DE). ASBECK, Adolf [DE/DE]; Am Langen Weiher 51, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). SCHUSTER, Thomas [DE/DE]; Kamper Weg 230, D-4000 Düsseldorf 12 (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

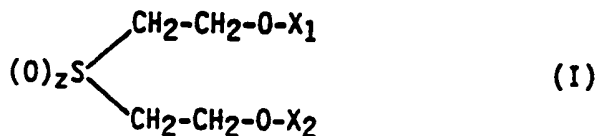
(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: USE OF THIODIGLYCOL DERIVATIVES AS FOAM INHIBITORS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON THIODIGLYKOLDERIVATEN ALS SCHAUMINHIBITOREN



(57) Abstract

The invention describes the use as foam inhibitors, in industry and in the home, of the mono and/or bis ethers and the mono and/or bis esters of thiodiglycolsulphoxides and/or sulphones of general formula (I), in which X_1 and/or X_2 are β -hydroxy-substituted alkyl residues with 8-30 C-atoms and/or acyl residues derived from alkylmonocarboxylic acids with 8-30 C-atoms, and z is the number 1 or 2.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung beschreibt die Verwendung der Mono- und/oder Bis-ether sowie Mono- und/oder Bis-ester von Thiodiglykolsulfoxiden und/oder -sulfonen der allgemeinen Formel (I), in der X_1 und/oder X_2 β -hydroxylsubstituierte Alkylreste mit 8 bis 30 C-Atomen und/oder Acylreste von Alkylmonocarbonsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen bedeuten und in der die Zahl z für 1 oder 2 steht, als Schauminhibitoren im Bereich von Haushalt und Gewerbe.

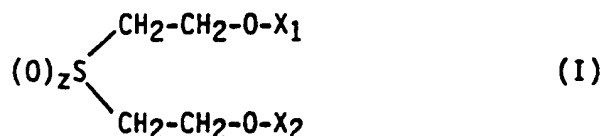
LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Sowjet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TC	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

"Verwendung von Thiodiglykolderivaten als Schauminhibitoren"

Die Erfindung beschreibt die schauminhibierende Wirkung der Mono- und/oder Bis-ether sowie Mono- und/oder Bis-ester von Thiodiglykol-sulfoxiden und/oder -sulfonen der allgemeinen Formel I



in der X_1 und/oder X_2 β -hydroxylsubstituierte Alkylreste mit 8 bis 30 C-Atomen und/oder Acylreste von Alkylmonocarbonsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen bedeuten, in der X_1 und X_2 gleich oder verschieden sind, wobei im Falle der Mono-ether bzw. Mono-ester X_1 oder X_2 gleich Wasserstoff ist und in der die Zahl z für 1 oder 2 steht, in aktivchlorhaltigen Reinigungsmitteln, bei der Zuckergewinnung und in Dispersionsfarben.

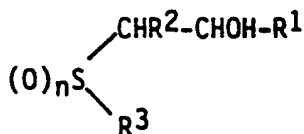
Ein Beispiel für aktivchlorhaltige Reinigungsmittel sind Geschirreinigungsmittel für die maschinelle Anwendung, auf welche die Erfindung jedoch nicht eingeschränkt ist. Zum maschinellen Reinigen von Geschirr werden üblicherweise geformte, granuliert oder

...

flüssige alkalische Reinigungsmittel verwendet, die im wesentlichen aus Gerüstsubstanzen, Alkalimetallsilikaten, Alkalimetallcarbonaten und/oder Alkalimetallhydroxiden bestehen und zusätzlich Aktivchlor-Verbindungen enthalten. Gegen übermäßiges Schäumen wird in der Regel ein Schauminhibitor zugesetzt. Als Aktivchlor-Verbindungen in pulverförmigen, granulierten, flüssigen oder flüssig-pastösen Geschirrspülmitteln haben sich polychlorierte Cyanursäuren und ihre Salze, insbesondere Trichlorisocyanursäure bewährt.

Als Schauminhibitoren werden bisher meist schaumarme, nichtionische Tenside die dem Schema Fettalkohol-EO_x-PO_y-, Oxoalkohol-EO_x-PO_y oder EO/PO-Blockpolymere entsprechen, eingesetzt, die jedoch den Nachteil zeigen, daß sie in Geschirrspülmitteln nur begrenzt lagerstabil sind. Dieser Mangel macht sich dabei in zweifacher Hinsicht bemerkbar: zum einen werden die als Schauminhibitoren eingesetzten nichtionischen Tenside während der Lagerung chemisch zersetzt und verlieren damit ihre schauminhibierende Wirkung. In der Mehrzahl der Fälle führen die entsprechenden Zersetzungsprodukte zu einem stärkeren Schäumen. Zum anderen können solche über mehrere Wochen gelagerten Geschirrspülmittel einen Verlust an wirksamen Aktivchlor erleiden.

Aus der deutschen Patentschrift DE 28 51 832 der Anmelderin sind bereits Sulfoxide bzw. Sulfone der allgemeinen Formel II



...

- 3 -

worin R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen, R^2 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen, R^3 einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen oder den Rest $CHR^2-CHOH-R^1$ und n die Zahlen 0, 1 oder 2 bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste $R^1-CHOH-CH-R^2$ 10 bis 24 Kohlenstoffatome enthält, als Schauminhibitoren sowohl in Wasch- und Reinigungsmitteln als auch in Kunstharzdispersionen bekannt.

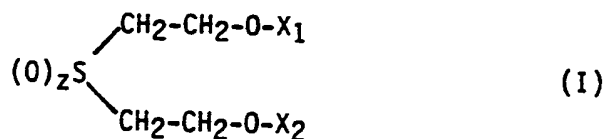
Die Verbindungen der allgemeinen Formel II sind gemäß den DE-OS-17 68 266 und DE-OS-19 48 385 der Anmelderin durch Umsetzung von Epoxiden mit Schwefelwasserstoff oder Alkylmercaptanen bzw. durch Umsetzung von Gemischen aus Epoxiden und Olefinen mit Schwefelwasserstoff erhältlich. Die anschließende Oxidation der resultierenden Sulfide ($n = 0$) führt nach literaturbekannten Methoden, beispielsweise durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid, Salpetersäure oder Kaliumpermanganat, zu den entsprechenden Sulfoxiden ($n = 1$) bzw. Sulfonen ($n = 2$).

Ein wesentlicher Nachteil dieses Syntheseweges besteht in der für großtechnische Zwecke aufwendigen und teuren Herstellung der Sulfidbausteine, da insbesondere die Handhabung der unangenehm riechenden Rohstoffe Schwefelwasserstoff bzw. Alkylmercaptane unerwünscht ist.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß ausgewählte Thiodiglykolderivate in Reinigungsmitteln der hier betroffenen Art wirkungsvolle Schauminhibitoren darstellen, welche weder von Aktivchlorverbindungen zerstört werden noch ihrerseits den Aktivchlorgehalt der entsprechenden Reinigungsmittel reduzieren bzw. die Aktivchlor enthaltenden Verbindungen schädigen.

...

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend die Verwendung der Mono- und/oder Bis-ether sowie Mono- und/oder Bis-ester von Thiodiglykolsulfoxiden bzw. -sulfonen der allgemeinen Formel I



in der X_1 und/oder X_2 β -hydroxylsubstituierte Alkylreste mit 8 bis 30 C-Atomen und/oder Acylreste von Alkylmonocarbonsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen bedeuten, in der X_1 und X_2 gleich oder verschieden sind, wobei im Falle der Mono-ether bzw. Mono-ester X_1 oder X_2 gleich Wasserstoff ist und in der die Zahl z für 1 oder 2 steht, als Schauminhibitoren im Bereich von Haushalt und Gewerbe.

Gegenstand der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung der Anmelderin (D 7892) sind die erfindungsgemäßen neuen Thiodiglykol-derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Weichmacher für Textilien. Ihre Herstellung gelingt durch die Umsetzung von Thiodiglykol mit α -Olefinepoxidverbindungen mit 8 bis 30 C-Atomen im Molekül beziehungsweise durch die entsprechende Umsetzung des Thiodiglykols mit Alkylmonocarbonsäuren vergleichbarer Kettenlänge.

Je nach dem eingestellten Molverhältnis zwischen Thiodiglykol und α -Olefinepoxidverbindung (1 : 1 bis 1 : 2) entstehen durch Ringöffnung unter Ausbildung der entsprechenden Mono- und/oder Bis-ether des Thiodiglykols der allgemeinen Formel I in X_1 und/oder X_2 β -Hydroxylalkylgruppierungen. In einer bevorzugten Ausführungsform

...

- 5 -

wird das Thiodiglykol im jeweils gewünschten Mol-Verhältnis (1 : 1 bis 1 : 2) mit dem C₈ bis C₃₀- α -Olefinepoxid in der Weise umgesetzt, daß ein üblicher basischer Katalysator, wie beispielsweise ein Alkalihydroxid und/oder ein Alkalimethoxylat, in einer Menge von wenigstens 0,05 bis etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamteinwaage, zudosiert wird. Die Umsetzung von Thiodiglykol mit α -Olefinepoxiden der genannten Kettenlängen ist prinzipiell auch durch Säuren katalysierbar.

Die eigentliche Reaktion findet bei Temperaturen von wenigstens 140 bis etwa 200 °, vorzugsweise von 160 bis 170 ° innerhalb von etwa 3 bis 6 Stunden bis zu einem Epoxidgehalt von unterhalb 0,5, vorzugsweise von unterhalb 0,2, statt. Der Epoxidgehalt dient dabei zur ständigen Reaktionskontrolle und letztendlich auch zur Bestimmung des quantitativen Reaktionsverlaufes.

Bei der Umsetzung des Thiodiglykols mit den Alkylmonocarbonsäuren beziehungsweise ihrer reaktionsfähigen Derivate entstehen je nach dem eingestelltem Molverhältnis von Thiodiglykol zu Alkylmonocarbonsäure (1 : 1 bis 1 : 2) die entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel I vom Mono- und/oder Bis-ester-Typ. Die angefallenen Umsetzungsprodukte vom Mono- und/oder Bis-ether bzw. Mono- und/oder Bis-ester-Typ des Thiodiglykols werden dann in an sich bekannter Weise, beispielsweise mit einer bestimmten Menge an 70 %igem Wasserstoffperoxid in Eisessig zum Sulfoxid ($z = 1$) und/oder mit der vergleichsweise wenigstens doppelt so großen Menge an 70 %igem Wasserstoffperoxid in Eisessig zum Sulfon ($z = 2$) der allgemeinen Formel I oxidiert.

...

Innerhalb des vergleichsweise breiten, durch die allgemeine Formel I definierten Rahmens der erfindungsgemäßen neuen Thiodiglykolderivate zeichnen sich ausgewählte engere Unterklassen durch besondere Eignung für das erfindungsgemäß angestrebte Ziel als Schauminhibitor besonders aus. Dementsprechend ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß sich die Reste X_1 und X_2 von β -hydroxyl-substituierten Alkylresten oder von Acylresten mit 12 bis 24 C-Atomen und insbesondere mit etwa 12 bis 18 C-Atomen ableiten. Die bevorzugten Reste dieser Art für X_1 und X_2 sind dabei entsprechende geradkettige Reste.

In den Rahmen der Erfindung fallen Verbindungen der allgemeinen Formel I, die sich dadurch auszeichnen, daß im X_1 und X_2 unterschiedliche Reste der angegebenen Art vorliegen, so daß im jeweiligen Molekül entsprechende gemischte Reste der erfindungsgemäß definierten Art vorliegen. Dabei können strukturmäßig gleiche, gewünschtenfalls aber auch strukturmäßig unterschiedliche Reste in X_1 und X_2 vorliegen. Aus Gründen der erleichterten Zugänglichkeit werden allerdings jeweils strukturmäßig gleiche Reste bevorzugt sein, die im Falle der Verbindungen mit gemischten Resten X_1 und X_2 dann beispielsweise entsprechende Reste unterschiedlicher Kettenlänge enthalten.

Die erfindungsgemäßen Thiodiglykolderivate und deren Gemische sind üblicherweise bei Raumtemperatur fest und weisen Schmelzpunkte im Bereich von 60 bis 200 ° auf. Zur Erleichterung ihrer Verarbeitung, insbesondere aber auch zur Verbesserung ihrer schauminhibierenden Wirkung kann es vom Vorteil sein die Thiodiglykolderivate in einem flüssigen Träger zu dispergieren. Auf diese Weise lassen sich die feinteiligen, fließfähigen Dispersionen der Schauminhibitoren in der flüssigen Trägerphase besonders leicht in die

...

- 7 -

alkalischen, aktivchlorhaltigen Geschirrspülmittel einarbeiten. Als flüssige Trägerphase eignen sich neben Wasser vor allem organische Verbindungen, die einen ausreichend niedrigen Stockpunkt bzw. Schmelzpunkt von bevorzugt weniger als 5 °C besitzen. Vorteilhaft kann es weiterhin sein, fließfähige Träger oder Trägergemische auszuwählen, die eine vergleichsweise hohe Viskosität besitzen und zur Stabilisierung der Dispersionen beitragen. Die flüssige Trägerphase kann ihrerseits entschäumende Wirkung besitzen oder auch lediglich als Träger des Entschäumers im Sinne der Erfindung dienen.

Besonders geeignete organische Trägerflüssigkeiten mit zusätzlicher Entschäumerwirkung sind Mineralöle mit einem Siedepunkt oberhalb 140 °C, sowie verzweigt-kettige Alkohole mit 8 bis 32 C-Atomen, beispielsweise 2-Hexyldecanol-1 oder 2-Octyldodecanol-2. Brauchbar sind auch flüssige Ester verzweigter oder ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 18 C-Atomen mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise Glykoldiester oder Glycerintriestester der Ölsäure, der Isostearinsäure, ferner Ester auf Basis verzweigt-kettiger oder ungesättigter, flüssiger Fettsäuren mit verzweigt-kettigen oder ungesättigten Fettalkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel Isotridecylalkohol oder Oleylalkohol. Auch Gemische der genannten Trägersubstanzen sind erfindungsgemäß brauchbar.

Mit Vorteil verwendet man solche organische Trägersubstanzen, in denen sich die Thiodiglykolderivate bei erhöhter Temperatur lösen und beim Abkühlen in feinverteilter Form wieder ausscheiden. Die Komponenten werden hierzu erhitzt, homogenisiert und anschließend unter intensivem Rühren rasch abgekühlt. Es fallen dabei äußerst feinteilige und stabile Dispersionen an. Es ist aber auch möglich entsprechende Dispersionen durch Einrühren der feingemahlenen,

...

wachsartigen Thiodiglykolderivate in die flüssige Phase herzustellen.

Die zu verarbeitenden Dispersionen enthalten zweckmäßigerweise etwa 5 bis 15 Gew.-% an Thiodiglykolderivaten der allgemeinen Formel I. Zusätzlich können die Dispersionen der Thiodiglykolderivate im flüssigen Träger durch geeignete Zusätze stabilisiert werden. Geeignet sind beispielsweise Zusätze von etwa 0,3 bis 3 Gew.-% Magnesiumstearat, Calciumstearat oder Aluminiumstearat.

Die den alkalischen aktivchlorhaltigen Reinigungsmitteln zugesetzten erfindungsgemäßen Entschäumer und Entschäumergemische der allgemeinen Formel I zeigen schon in geringen Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% eine ausreichende Entschäumungswirkung. Vorzugsweise beträgt ihr Gehalt nicht mehr als etwa 1 Gew.-%, bezogen auf trockenes Reinigungsmittel. Besonders bevorzugt ist eine Menge des Entschäumers auf Thiodiglykolsulfoxid und/oder Thiodiglykolsulfonbasis im Bereich von etwa 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Reinigungsmittel.

Geschirrspülmittel, welche die erfindungsgemäßen Schauminhibitoren enthalten, können demnach die folgende Zusammensetzung aufweisen (bezogen auf wasserfreie Substanz):

35 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% Natriummetasilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 0,8$ bis $1 : 1,1$

0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Natriumtripolyphosphat,

0 bis 10 Gew.-% feinteiliger, wasserhaltiger Zeolit vom Typ Na,

0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines polyanionischen Komplexbildners aus der Klasse der polymeren bzw. co-

...

polymären Polycarbonsäuren, Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Aminoalkanpolyphosphonsäuren, jeweils in Form des Natriumsalzes, 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% Natriumcarbonat, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% Natriumhydroxid, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% Natriumsilikat (Wasserglas) der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3$ bis $1 : 3,5$, 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Aktivchlorverbindung, insbesondere Trichlorisocyanursäure oder Natrium- bzw. Kaliumdichlorisocyanurat, 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-% des erfindungsgemäßen Entschäumers.

Die Herstellung der entschäumerhaltigen Reinigungsmittel bzw. das Einarbeiten des Entschäumers bzw. der Entschäumerdispersion kann durch gemeinsames Vermischen der trockenen Einzelbestandteile unter Zumischen der Entschäumerdispersion, durch Vermischen unter granulierenden Bedingungen, das heißt gleichzeitiges Aufbringen von Wasser oder einer Wasserglaslösung auf das trockene Vorgemisch oder auch durch nachträgliches Aufmischen oder Aufsprühen der Entschäumerdispersion auf bereits vorgebildete Granulate erfolgen. Die Art der Herstellung bzw. die Reihenfolge bei der Zugabe der einzelnen Inhaltsstoffe ist für die Wirkung bzw. die Wechselwirkung zwischen Entschäumer und Aktivchlorverbindung ohne wesentlichen Einfluß.

In einer besonderen Ausführungsform dieser Erfindung lassen sich die erfindungsgemäßen Schauminhibitoren der allgemeinen Formel I innerhalb der Zuckergewinnung einsetzen. Neben der schaumunterdrückenden Wirkung gegenüber den beispielsweise aus Rübenkraut gelösten Stoffen, wie Cellulose, Lignin, Proteinen, Proteiden, Pflanzenbasen oder insbesondere Saponinen, spielt in der Zucker-

...

herstellung die biologische Abbaubarkeit und die lebensmittelrechtliche Unbedenklichkeit eine wichtige Rolle.

Für die erfindungsgemäße Schaumunterdrückung im Bereich der Rübenkrautverarbeitung genügen im allgemeinen etwa 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% an Schauminhibitor der allgemeinen Formel I, bezogen auf die Entschäumerzusammensetzung. In der Entschäumerzusammensetzung befinden sich im Rahmen dieser Erfindung desweiteren etwa 80 bis 95 Gew.-% eines handelsüblichen Mineralöles, 1 bis 5 Gew.-% Polypropylenglykol-distearat (mit einem EO-Grad von 33 bis 34 %) und etwa 0,1 bis 0,5 Gew.-% eines Metallstearates, vorzugsweise Aluminiumstearat. In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung wird als Schauminhibitor beispielsweise Bis-[2-(2-hydroxyhexadecyloxy)ethyl]sulfon oder ein 1 : 1-Gemisch aus Bis-[2-(2-hydroxydodecyloxy)ethyl]sulfon und Bis-[2-(2-hydroxytetradecyloxy)ethyl]sulfon verwendet.

Die erfindungsgemäßen Schauminhibitoren der allgemeinen Formel I können auch in wäßrigen Kunstharzdispersionen mit Erfolg eingesetzt werden. Als wäßrige Kunstharzdispersionen kommen beispielsweise Polyvinylacetate sowie Copolymere des Vinylacetats mit Styrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylalkohol, Vinylethern, Maleinsäure, Acrylsäure bzw. deren Ester, Crotonsäure, Acrylamid und Acrylnitril in Frage.

Für eine wirksame Schaumunterdrückung genügen im allgemeinen etwa 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Entschäumerzusammensetzung. In der erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzung befinden sich noch etwa 80 bis 95 Gew.-% eines handelsüblichen Mineralöles, 1 bis 5 Gew.-% Polypropylenglykol-

...

- 11 -

distearat (mit einem EO-Grad von 33 bis 34 %) und etwa 0,1 bis 0,5 Gew.-% eines Metallstearates, vorzugsweise Al-stearat.

Für eine langanhaltende Entschäumerwirkung eignen sich insbesondere Entschäumerpartikel, die sich nicht solubilisieren, verseifen oder hydrolysieren lassen. Aus diesem Grund werden vor allem die erfindungsgemäßen Thiodiglykolderivate des Mono- bzw. Bis-ether-sulfon-Typs, beispielsweise Bis-[2-(2-hydroxyhexadecyloxy)ethyl]-sulfon, bevorzugt eingesetzt.

...

Beispiele

A) Allgemeine Arbeitsweise zur Untersuchung der Entschäumerwirkung von aktivchlorhaltigen Geschirreinigern

2 Eier (ca 100 - 110 g) wurden mit Leitungswasser (16 °dH) im Verhältnis 1 : 1 gemischt und in einem Multimixer über einen Zeitraum von 2 Minuten homogenisiert. Anschließend wurden 100 g dieser Emulsion in einem doppelwandigen Meßzylinder mit weiterem Leitungswasser bis zur 500 ml-Marke aufgefüllt und auf 50 °C temperiert. Nach Erreichen dieser Prüftemperatur wurden 20 g an aktivchlor- und entschäumerhaltigem Geschirreiniger zugesetzt und zur Schaumerzeugung mittels einer Schlauchpumpe bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 4 l/Min umgepumpt. In Abständen von 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 20 und 30 Minuten wurden die entstandenen Schaumhöhen (siehe Tabelle 3) bestimmt.

Die schauminhibierende Wirkung der untersuchten Geschirrspülmittel - gemessen am jeweiligen Volumen aus Schaum und Flüssigkeitsphase - wurde unmittelbar nach Herstellung des Geschirrspülmittels sowie nach Lagerung bei 40 °C nach einem Zeitraum von 3 Monaten bestimmt.

Für die Prüfung der Entschäumerwirkung wurde die nachfolgende Geschirreinigerzusammensetzung ausgewählt:

- 500 g Natriummetasilikat, wasserfrei
- 370 g Pentanatriumtripolyphosphat-hexahydrat
- 70 g Na₂CO₃ (wasserfrei)
- 50 g Na-Wasserglas
- 10 g Trichlorisocyanursäure

...

- 13 -

10 bzw. 30 g Entschäumerwirkstoff (siehe Tabelle 3)

Die Komponenten wurden 10 Minuten lang bei Raumtemperatur in einer rotierenden Trommel unter Aufsprühen der Wasserglas-Lösung gemischt und granuliert.

Die Bestimmung des Aktivchlorgehaltes (Tabelle 1) wurde wie folgt durchgeführt:

Ca. 5 g des Geschirreinigers wurden in einem 300 ml-Erlenmeyer mit 20 ml 10 %-iger KJ-Lösung und 100 ml destilliertem Wasser gelöst und nach 10 Minuten Rühren bei Raumtemperatur mit 20 ml 85 %-iger Phosphorsäure angesäuert. Die anschließende Titration mit 0,1 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (Fixanal^R oder Titrisol^R) erfolgte bis zum Farbumschlag von braun nach farblos. Der Aktivchlorgehalt wurde mittels nachfolgender Formel bestimmt:

$$[\%] \text{ Aktivchlorgehalt} = \frac{\text{Verbrauch } (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 0,35452 \text{ (Chlor)}}{\text{Reinigereinwaage}}$$

Die schauminhibierende Wirkung der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 4 auf Bisethersulfon-Basis und der Vergleichsbeispiele 5 bis 12 wurde insbesondere angesichts der Beispiele 13 und 14 deutlich, in denen der Geschirreiniger keinen Entschäumerwirkstoff enthielt. Überraschenderweise zeigten die Beispiele 1 bis 4 gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Entschäumerwirkstoffe (Beispiel 5 bis 12) eine bessere und länger anhaltende schauminhibierende Wirkung, wobei

...

- 14 -

insbesondere bei Langzeitversuchen der Aktivchlorgehalt wesentlich stabiler blieb.

...

Tabelle 1: Entschäumerwirkung von Thiodiglykolderivaten in aktivchlorthaltigen Geschirreinigern

Beispiele	Entschäumerwirkstoff	Gehalt ¹ [%]	Lagerzeit ² [Mon.]	Schaumvolumen [ml] nach									Aktivchlorgehalt [%]
				0	0,5	1	2	3	5	10	20	30	
1	Bis-[α-C ₁₆]sulfon 3	1	0	500	540	560	580	600	640	700	800	940	96
2	Bis-[α-C ₁₆]sulfon	1	3	500	580	580	600	640	680	800	880	960	60
3	Bis-[α-C ₁₆]sulfon	3	0	500	500	500	520	540	560	580	680	720	93
4	Bis-[α-C ₁₆]sulfon	3	3	500	540	540	560	580	600	640	700	780	59
5	Dehypon LS 24 4	1	0	500	580	620	640	660	700	940	2000	-	89
6	Dehypon LS 24	1	1	500	680	700	800	860	940	2000	-	-	45
7	Dehypon LS 24	3	0	500	600	640	680	700	800	1600	2000	-	89
8	Dehypon LS 24	3	1	500	740	960	1020	1760	2000	-	-	-	23
9	Plurafix RA 40 5	1	0	500	540	560	560	580	580	600	780	1200	83
10	Plurafix RA 40	1	1	500	600	620	660	700	800	2000	-	-	22
11	Plurafix RA 40	3	0	500	500	540	540	540	560	560	700	1200	82
12	Plurafix RA 40	3	1	500	540	540	560	560	560	600	780	2000	17
13	ohne 6	0	0	500	740	880	1240	1600	2000	-	-	-	92
14	ohne	0	2	500	880	1180	1800	2000	-	-	-	-	68

- 1 Entschäumergehalt in der Geschirreinigerzusammensetzung in Gewichtsprozenten
- 2 Lagerzeit bei 40 °C in Monaten
- 3 Gemisch aus 5 % Bis-[2-(2-hydroxyhexadecyloxy)ethyl]sulfon und 95 % 2-Octyldodecanol
- 4 Gemisch aus C₁₂/C₁₄-Fettalkoholen mit 2 EO und 4 PO
- 5 Gemisch aus C₁₂/C₁₈-Fettalkoholen mit 5 EO und 8 PO
- 6 Geschirreiniger ohne Entschäumerzusatz

. . .

B) Allgemeine Arbeitsweise zur Untersuchung des Schaumverhaltens bei der Zuckergewinnung

110 g Rübenkraut und 420 ml Wasser (17 °dH) wurden mit Hilfe einer Schlauchpumpe (Fa. Heidolph) bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 3 l/Min bis zum Erreichen einer konstanten Schaumhöhe von ca. 2000 ml umgepumpt. Nach der Zugabe von 0,1 ml Entschäumer (siehe Tabelle 2) mit einer Microman-Pipette (Fa. Abimed) wurden die Gesamtvolumina nach 0,5, 1, 2, 3, 5 und 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelesen.

Im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Schauminhibitoren (Tabelle 2, Beispiele 3 bis 6) zeichnen sich die erfindungsgemäßen Entschäumer (Beispiel 1 und 2) überraschenderweise durch eine extrem schnelle Abnahme des Schaumvolumens aus.

...

Tabelle 2: Entschäumerwirkung von Thiodiglykolderivaten bei der Zuckergewinnung

Beispiele	Entschäumerwirkstoff 1	Schaumvolumen [ml] nach						
		0	0,5	1	2	3	5	10 [Min]
1	Bis-[2-(2-hydroxyhexadecyloxy)ethyl]sulfon	2000	500	500	500	500	500	600
2	Bis-[α -C ₁₂ / α -C ₁₄ (1 : 1)]sulfon ²	2000	500	520	540	560	620	680
3	Ölsäure x 1 P0	2000	1540	1120	820	660	620	580
4	Ölsäure x 3 E0	2000	1280	840	680	600	580	580
5	Oxoöl (15 % E0, 40 % P0 ³)	2000	560	560	540	540	540	540
6	Pernil RK (15 % E0, 40 % P0 ⁴)	2000	680	560	560	560	560	560

1 Entschäumerzusammensetzung: 89,6 % Mineralöl, 7 % Entschäumerwirkstoff, 3 % Polypropylenglykol 2020 (33,6 % E0)-distearat, 0,4 % Al-distearat

2 1 : 1-Gemische aus Bis-[2-(2-hydroxydodecyloxy)ethyl]sulfon und Bis-[2-(2-hydroxytetradecyloxy)ethyl]sulfon

3 Rückstand aus Oxoalkoholherstellung

4 Rückstand aus Ocenolherstellung

C) Allgemeine Arbeitsweise zur Bestimmung des Schaumverhaltens in Dispersionsfarben

100 ml einer 50 %igen, wäßrigen Mowilith DV 50-Dispersion wurden mit 100 ml destilliertem Wasser verdünnt und zur Bestimmung der Anfangsschaumhöhe bei 2000 Umdrehungen pro Minute über 2 Minuten in einem 1 l-Becherglas gerührt. Anschließend wurden 0,5 ml des entsprechenden Entschäumers (siehe Tabelle 3) mittels einer Pipette zugetropft und unter vermindertem Rühren (800 Umdrehungen pro Minute) die Zeit bis zum 100 %igen Schaumzerfall bestimmt. Nach weiterem Rühren bei 2000 Umdrehungen pro Minute über einen Zeitraum von 1 Minute wurde die Endschaumhöhe abgelesen.

Überraschenderweise wiesen insbesondere die erfindungsgemäßen Beispiele 5 und 6 (Tabelle 3) gegenüber den Vergleichsbeispielen 7 bis 9 gleichwertige Schaumzerfallszeiten und Endschaumhöhen auf.

...

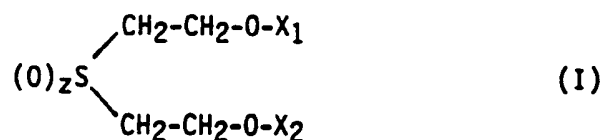
Tabelle 3: Entschäumerwirkung von Thiodiglykolderivaten in Dispersionsfarben

Beispiele	Entschäumerwirkstoff	Anfangsschaumhöhe [cm]	Schaumzerfallszeit [s]	Endschaumhöhe [cm]
1	Bis-[stearoyloxyethyl]sulfon	80	> 180	50
2	Bis-[α -C ₂₄ /28]-sulfon	80	> 180	40
3	Bis-[α -C ₁₈]-sulfon	80	90	25
4	Bis-[2-(2-hydroxyhexyloxy)ethyl]sulfoxid	80	75	30
5	Bis-[α -C ₁₂ / α -C ₁₄ (1 : 1)]-sulfon	80	35	0
6	Bis-[2-(2-hydroxyhexadecyloxy)ethyl]sulfon	80	25	0
7	12-Hydroxystearylbehenat	80	25	0
8	Mineralöl Shell ¹²	80	25	0
9	Mineralöl Esso ³	80	30	0

- 1 Entschäumerzusammensetzung: 89,6 % Mineralöl, 7 % Entschäumerwirkstoff, 3 % Polypropylen glykol 2020 (mit 33,6 EO)-distearat und 0,4 % Al-stearat
- 2 Aromatengehalt : 11 %, Naphthengehalt : 43 %, Paraffingehalt : 46 %
- 3 Aromatengehalt : 15 %, Naphthengehalt : 36 %, Paraffingehalt : 49 %

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung der Mono- und/oder Bis-ether sowie Mono- und/oder Bis-ester von Thiodiglykol-sulfoxiden bzw. -sulfonen der allgemeinen Formel (I)



in der X_1 und/oder X_2 β -hydroxylsubstituierte Alkylreste mit 8 bis 30 C-Atomen und/oder Acylreste von Alkylmonocarbonsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen bedeuten, in der X_1 und X_2 gleich oder verschieden sind, wobei im Falle der Mono-ether bzw. Mono-ester X_1 oder X_2 gleich Wasserstoff ist und in der die Zahl z für 1 oder 2 steht, als Schauminhibitoren im Bereich von Haushalt und Gewerbe.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt werden, in denen X_1 und X_2 β -hydroxylsubstituierte Alkylreste mit 12 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 16 bis 18 C-Atomen und z bevorzugt die Zahl 2 bedeuten.
3. Ausführungsform nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Schauminhibitor der allgemeinen Formel I in einer Menge von wenigstens 0,01 bis 25 Gew.-%,

...

vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf schäumend wirkende Substanz, in aktivchlorhaltigen Reinigungsmitteln, bei der Zuckergewinnung oder in Dispersionsfarben zum Einsatz kommt.

4. Ausführungsform nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schauminhibitor in aktivchlorhaltigen Reinigungsmitteln in Form einer Dispersion aus 5 bis 15 Gew.-% Schauminhibitor und 75 bis 85 Gew.-% an flüssiger organischer Trägerphase eingesetzt wird.
5. Ausführungsform nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige organische Trägerphase aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Mineralöle mit einem Siedepunkt oberhalb 140 °C und aus der Klasse der 8 bis 32 C-Atome aufweisenden, gegebenenfalls verzweigt-kettigen Fettalkohole besteht.
6. Alkalisches, Aktivchlorverbindungen enthaltendes Reinigungsmittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, das 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-% an mindestens einem Schauminhibitor der allgemeinen Formel I - bezogen auf die Menge an Reinigungsmittel - enthält.

...

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. **PCT/EP90/02030**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ¹ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ⁵ : B01D 19/04, C11D 3/00, C11D 1/755											
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Int. Cl.⁵</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">B01D, C11D</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div>			Classification System	Classification Symbols	Int. Cl. ⁵	B01D, C11D					
Classification System	Classification Symbols										
Int. Cl. ⁵	B01D, C11D										
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Category ¹⁰</th> <th style="width: 70%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">US, A, 4830636 (HORODYSKY) 16 May 1989, see claims ---</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">DE, A, 2851832 (HENKEL) 19 June 1980, see claims; pages 2-4 (cited in the application) -----</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> </table>			Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	A	US, A, 4830636 (HORODYSKY) 16 May 1989, see claims ---	1	A	DE, A, 2851832 (HENKEL) 19 June 1980, see claims; pages 2-4 (cited in the application) -----	1
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³									
A	US, A, 4830636 (HORODYSKY) 16 May 1989, see claims ---	1									
A	DE, A, 2851832 (HENKEL) 19 June 1980, see claims; pages 2-4 (cited in the application) -----	1									
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁴ Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>											
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">1 February 1991(01.02.91)</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">1 March 1991(01.03.91)</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">International Searching Authority</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">European Patent Office</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	1 February 1991(01.02.91)	1 March 1991(01.03.91)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	European Patent Office		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report										
1 February 1991(01.02.91)	1 March 1991(01.03.91)										
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer										
European Patent Office											

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9002030

SA 42150

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 15/02/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4830636	16-05-89	None	
DE-A- 2851832	19-06-80	None	

EPD FORM 10079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungen PCT/EP 90/02030

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ B 01 D 19/04, C 11 D 3/00, C 11 D 1/755		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	B 01 D, C 11 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	US, A, 4830636 (HORODYSKY) 16. Mai 1989 siehe Ansprüche <div style="text-align: center;">---</div>	1
A	DE, A, 2851832 (HENKEL) 19. Juni 1980 siehe Ansprüche; Seiten 2-4 in der Anmeldung erwähnt <div style="text-align: center;">-----</div>	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. Februar 1991		- 1. 03. 91
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">M. PEIS</div> <div style="margin-left: 20px; font-family: cursive; font-size: 1.2em;">M. Peis</div>

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9002030
 SA 42150

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 15/02/91
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4830636	16-05-89	Keine	
DE-A- 2851832	19-06-80	Keine	

EPD FORM 10073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82